

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002126474 A**

(43) Date of publication of application: **08.05.02**

(51) Int. Cl

B01D 69/10
B01D 53/22
B01D 71/02
H01M 8/04
// C23C 14/34
C23C 16/06

(21) Application number: **2001245739**

(22) Date of filing: **13.08.01**

(30) Priority: **12.08.00 DE 2000 10039598**

(71) Applicant: **DMC 2 DEGUSSA METALS
CATALYSTS CERDEC AG**

(72) Inventor: **DROST ERNST
KUHN WERNER
ROOS MEIKE
WIELAND STEFAN DR
KEMPF BERND**

(54) **SUPPORTED METAL MEMBRANE, METHOD OF
PRODUCING THE SAME AND USE OF THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a supported metal membrane for separating hydrogen from a gaseous mixture, in which a membrane-supporting body has a high porosity which has hitherto never been realized.

SOLUTION: A metal membrane is arranged on the

supporting surface of the membrane-supporting body. At this time, pores of the membrane-supporting body are each filled with an auxiliary material at least in the range of the surface of the supporting body before arranging the metal membrane, and each hole is opened by removing the auxiliary material after arranging the metal membrane.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a supported metal membrane which has a metal membrane on a support surface of a porous membrane base material, A metal membrane is given on a support surface of a film base material, and in that case fine pores of a film base material, A supported metal membrane which has a metal membrane on a support surface of a porous membrane base material which carrying out sealing with auxiliary matter within the limits of a support surface at least before giving of a metal membrane, and opening wide by removal of auxiliary matter for the first time after giving of a metal membrane.

[Claim 2]The supported metal membrane according to claim 1 whose auxiliary matter a film base material is manufactured from porous metal, a metal alloy, a sintered metal, sintered steel, glass, or ceramics, and is an organic compound of metal, a salt, graphite, polymer, or the amount of polymers which can dissolve easily chemically.

[Claim 3]The supported metal membrane according to claim 1 in which a base material consists of an eutectic alloy of a polyphase, and auxiliary matter is arranged all over a phase domain, and is formed of a phase of a reliance base metal (electronegativity), and it is electrochemically eluted under formation of fine pores after giving of a metal membrane in said phase.

[Claim 4]The supported metal membrane according to claim 3 which is formed by electrochemical elution of a phase to which a base material consists of the eutectic alloy AgCu, and porosity is rich in Cu.

[Claim 5]A metal membrane in which an any 1 paragraph statement to claims 1-4 which a metal membrane is based on an electrochemical deposit, or is given by PVD or a CVD method was supported.

[Claim 6]The supported metal membrane according to claim 5 in which a given metal membrane consists of palladium or a palladium alloy.

[Claim 7]The supported metal membrane according to claim 6 in which a metal membrane contains PdAg23, PdCu40, or PdY10.

[Claim 8]The supported metal membrane according to claim 1 in which a metal membrane has less than 5 micrometers of thicknesses of 2-0.3 micrometer preferably.

[Claim 9]The supported metal membrane according to claim 8 which an average pore size of a film base material exceeded 0.5 micrometer, and is less than 10 micrometers.

[Claim 10]The supported metal membrane according to claim 9 with a larger average pore size of a film base material than thickness of a metal membrane.

[Claim 11]The supported metal membrane according to claim 1 in which a metal membrane is constituted as a multilayer film.

[Claim 12]A metal membrane and the supported metal membrane according to claim 11 in which a layer which acts as a diffusion barrier between metallic support bodies is arranged.

[Claim 13]The supported metal membrane according to claim 1 in which a metal membrane is constituted as foil or a small tube.

[Claim 14]The supported metal membrane according to claim 1 in which a metallic support body exists in a form of a porous honeycomb body.

[Claim 15]The supported metal membrane according to claim 1 in which a layer effective in a catalysis is given by field distant from a metal membrane on a porous membrane base material.

[Claim 16]The supported metal membrane according to claim 1 in which a functional layer is given by field contrary to a metal membrane on a porous membrane base material for gettering of a pollutant and a toxic substance.

[Claim 17]Use of a metal membrane in which an any 1 paragraph statement to claims 1-16 for separation of hydrogen from a gas mixture thing was supported.

[Claim 18]In a method of manufacturing, the supported metal membrane according to claim 2 Restoration of fine pores of

a porous metal base material in the following process: a auxiliary matter, b) A manufacturing method of a supported metal membrane including smoothing of a support surface and defecation, giving of a metal membrane to c support surface top, and removal of auxiliary matter from fine pores of d film base material.

[Claim 19] In a method of manufacturing, the supported metal membrane according to claim 3 Defecation of a support surface of the following process: a film base material, b) A manufacturing method of a supported metal membrane including electrochemical elution of a phase of a base metal from processing of a composite material which consists of a metal membrane and a film base material in giving of a metal membrane to a support surface and c300-700 ** temperature, and that of d film base material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the supported metal membrane which has a metal membrane on a porous membrane base material, its manufacture, and its use. The metal membrane in which this kind was supported is used for separation of hydrogen from RIFO mate gas, in order for a gas mixture thing to dissociate and to supply fuel gas especially required for a fuel cell.

[0002]For the purpose, precise palladium membrane or palladium alloy membrane is usually used on the base material of porosity or non-porosity in palladium membrane or palladium alloy membrane, for example. As a base material of non-porosity, it divides and the foil which consists of metal of hydrogen permeability is used. The penetrability of the film of hydrogen increases as temperature rises. Therefore, a typical operating temperature is 300-600 **.

[0003]T. S. Moss and R. C. Dye [Proc.-Nat. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet. and 8th (1997), 357-365] And T. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow, and R. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), To (1998) and 99-106 ISSN:0360-3199], the membranous manufacture and use which are obtained by giving PdAg or Pd to both sides by negative pole spraying of the foil from the metal of the 5th subgroup are indicated. Since the layer thickness given by both sides may change, asymmetrical components arise (for example, : 0.1micrometer Pd/40micrometer V/0.5micrometer Pd). A penetration experiment shows 20 times higher hydrogen permeability as compared with Pd film by which the very thing support was carried out. Therefore, the indicated film is suitable for use of a PEM fuel cell system instead of the conventional contact gas purification stages (a water gas shift reaction and priority oxidation of CO).

[0004]It is not connected with the British patent No. 1292025 specification, or use of iron as a non-porous substrate for a porous palladium (- alloy)-layer, vanadium, tantalum, nickel, niobium, or its alloy is indicated. Palladium layers are about 0.6 mm in thickness, and are given with a press, thermal spraying, or an electrodeposition process by the base material which has a thickness of 12.7 mm. Subsequently, the thickness of the composite material produced in this way falls to 0.01-0.04 mm with rolling.

[0005]By carrying out mutual electrodeposition of the alloy metal from the 8th or 1 subgroup of the periodic table of palladium and an element on the metallic support body to which it is not stated separately in detail according to the Federal Republic of Germany patent 19738513CNo. 1 specification, Especially thin hydrogen separation membrane (thickness below 20 micrometers) can be manufactured. In order to change a mutual layer into a homogeneous alloy, suitable heat treatment may follow an electrodeposited process.

[0006]The metallic material and the charge of a ceramic material are suitable as a porous substrate for a palladium (- alloy)-film. According to JP,05-078810,A (WPIDS 1993-140642) in that case, palladium can be given by the porous substrate, for example by a plasma spraying process.

[0007]Y. Lin, G. Lee, and M. Rei [Catal. Today 44 (1998) 343-349 and Int. J. ofHydrogen Energy 25 (2000) 211-219] If it depends, The palladium membrane (20-25 micrometers of thickness) of defective non-** can be manufactured on the tubular base material which consists of the porous stainless steel 316L in a nonelectrolytic plating method, and can be incorporated as a component in a steam reforming reaction machine. With the working temperature of 300-400 **, the refined RIFO mate containing 95 volume % H₂ is obtained. However, the optimal working temperature range at it which is restricted extremely, that is, less than 300 ** palladium membrane, When it exceeds 400-450 ** to the embrittlement caused by hydrogen starting, it is spread in palladium layers, and penetrable inferior-ization is imitated, and the alloy content in a stainless steel base material is **.

[0008]A nonelectrolytic plating method is preferably used for covering a ceramic base material. For example, CVD coating by palladium of the unsymmetrical porous ceramic used in the methane steam reforming reaction machine for separating hydrogen from a RIFO mate is indicated by E.Kikuchi [Catal. Today 56 (2000) 97-101]. The minimum thickness is 4.5

micrometers. The more a layer is thin, the more the airtightness of a layer must have been guaranteed any longer. In addition to CVD coating by pure Pd, coating with a palladium alloy is also possible, and an alloy with silver prevents embrittlement of palladium membrane in that case, and the permeability of hydrogen is increased.

[0009]In addition to pure hydrogen separation membrane, the film which prepares the reactant layer for the use in a fuel cell system in addition to hydrogen content delaminate (palladium) is indicated repeatedly. Therefore, the porous substrate of the palladium (- alloy)-film may be covered with the field which is not covered with Pd, for example by the combustion catalyst. The heat emitted on the occasion of the combustion in respect of reactivity is used for maintaining the operating temperature of hydrogen separation membrane simultaneously (the European patent laying-open-of-application 0924162ANo. 1 specification). Such a component is incorporated behind a reformer in a refining process, or is directly incorporated into a reformer (the European patent laying-open of application 0924161ANo. 1, the No. 0924163A1 specification).

[0010]To hydrogen separation in the fuel cell field, are not only usable in palladium membrane. The concept of use of the layer membrane in which an assembly is universally possible is introduced to the European patent 0945174ANo. 1 specification.

The layer which this is fine porosity and consists of the plastic of discontinuous-selection nature, two or more ceramic layers, and/or metal (preferably the 4th, 5, or 8 subgroups) of discontinuous-selection nature may be contained, In that case, these layers are given on the porous substrate (glass, ceramics, a metal foamed body, carbon, or porous plastics).

[0011]The purpose of development of the metal membrane for separation of hydrogen from a gas mixture thing is to obtain the high transmissivity of hydrogen. For the purpose, a metal membrane must be formed as thinly as possible so that the leakage of the form of a hole may not arise in that case. Such a film is processed only in the supported form and it deals in it. The film base material must have high porosity, in order to have the smallest possible influence to the permeability of hydrogen. Therefore, in the case of the publicly known manufacturing method of the supported film, the difficulty of carrying out the separation deposit of the film without a defect on a porous substrate exists. Under the present circumstances, two problems arise. How to have been indicated, for example for the separation deposit of palladium or a palladium alloy can guarantee first the membrane layer which does not have a defect relatively to one from specific thickness. This minimum thickness is in about 4-5 micrometers. it which needs for the covering art used for giving of the membrane layer to a porous membrane base material top not to exceed a value with a specific average pore size of a film base material on the other hand – that is, – otherwise, it is because covering which is connected and a defect does not have/is unable to be given. Therefore, the aperture of a publicly known film support material, for example, a porous ceramic, or a porous metal base material is less than 0.1 micrometer. It will be said that this cannot fall to the range of a value with desirable flow resistance of the gas which passes along fine pores.

[0012]The electrochemical process which manufactures the film of fine-pores non-** protected with the porous metal object which uses palladium as a base by the international patent application official announcement of/[89th] No. 04556 specification is indicated. According to said method, alloy foil (preferably brass) produces the palladium (- silver)-film of fine-pores non-** on a porous metallic support body by what is electrodeposited with palladium or palladium / silver by one side (thickness of palladium layers: about 1 micrometer). The porosity of a base material is produced afterwards according to elution of the base metal ingredient from brass foil. Although elution is performed electrochemically and both base material ingredients are first taken in a solution in a cyclic process in that case, the separation deposit of the noble metal component is carried out again directly at palladium layers (electrochemical recrystallization). since fewer noble metal components of the alloy of the form of foil advance quantitatively in a solution operationally in that case – a porous metal object – porous copper body remains as a base material for palladium / silver-film preferably.

[0013]The brass foil used as a base material dissolves thoroughly the method by the international patent application official announcement of/[89th] No. 04556 specification as a matter of fact, and it has the fault that it must newly assemble again by electrochemical recrystallization. Thereby, the junction between palladium layers and base material foil is destroyed. The mechanical strengths of the recrystallized foil are few, and the porosity is indefinite.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The technical problem of this invention is easy and is indicating the metal membrane in which it was supported for separating hydrogen from the gas mixture thing which can be manufactured by the method which expense does not require. Another object of this invention is a supported metal membrane which has the high porosity (an average pore size and pore volume) which the film base material was not able to realize until now. Metal bipolar membrane with a larger average pore size of a film base material than the thickness of a metal membrane is an object of this invention.

[0015]

[Means for Solving the Problem] This technical problem is solved with a supported metal membrane which has a metal membrane on a support surface of a porous membrane base material. A supported metal membrane can be obtained by giving a metal membrane on a support surface of a film base material. In that case, fine pores in a film base material are wide opened by carrying out sealing within the limits of a support surface with auxiliary matter at least before giving of a metal membrane, and removing auxiliary matter only after giving of a metal membrane.

[0016] Within the limits of this invention, it is distinguished between a support surface and a contact surface of a film base material. A support surface includes all the surfaces of a film base material which can be covered with a metal membrane, i.e., the fine-pores surface by which sealing was carried out with auxiliary matter which it has at a flat surface of a support surface, and a direct contact side of a film base material with a metal membrane after removal of auxiliary matter.

[0017] A metal membrane by this invention can be obtained by choosing a porous membrane base material by which sealing is carried out only in a field of a support surface which fine pores are auxiliary matter and make the purpose thoroughly before giving of a metal membrane, for example. A film base material consists of porous metal, a metal alloy, a sintered metal, sintered steel, glass, or ceramics advantageously. Sealing of the fine pores of such materials is chemically carried out easily before giving of a metal membrane with an organic compound of metal which can dissolve, a salt, graphite, polymer, or the amount of polymers, for example.

[0018] Especially smoothing a support surface of a film base material by a means for which it was suitable, for example, grinding, and polish, and carrying out surface texturing of the continuing contact surface with a metal membrane, and defecating it before giving of a metal membrane, is recommended. In this way, since the produced quality surface is given by metal membrane moved and it is maintained even after removal of auxiliary matter, a completed metal membrane which was supported has a very even structure of having homogeneous thickness.

[0019] Auxiliary matter is removable from fine pores of a film base material according to auxiliary matter and character of a film base material according to various methods, for example, melting, combustion, the dissolution, chemical elution, and electrochemical elution.

[0020] An electrochemical deposit, PVD, or a CVD method is suitable for a film base material as a method of giving a metal membrane. In PVD desirable for a deposit of a metal membrane, it is it, that is, this method of being cathode sputtering, and is because a general very dense layer which has few porosity, i.e., high pack density, may be produced.

[0021] Restoration of fine pores of a porous membrane base material in :a auxiliary matter in which a method just indicated for manufacture of a supported metal membrane by this invention includes the next process processing, smoothing of b support surface and defecation, giving of a metal membrane to c support surface top, and removal of auxiliary matter from fine pores of d film base material.

[0022] There is another possibility for manufacture of a supported metal membrane in a film base material of non-porosity first which has potential porosity being chosen. Here, a film base material has heterogeneous structure, fine pores mean filling up with auxiliary matter succeeding in that case, and this is removed for the first time, after a metal membrane is given on a support surface of a film base material aiming at it.

[0023] By an easy method, this is realizable by a film base material's consisting of an eutectic alloy of a polyphase, and arranging auxiliary matter all over a phase domain, forming it of a phase of a reliance base metal (electronegativity), and being electrochemically eluted with formation of fine pores after giving of a metal membrane in this. For the purpose [especially], the eutectic alloy AgCu which consists of an alloy phase which is rich in an alloy phase which is rich in Cu, and Ag is suitable. A phase which is rich in Cu is electronegativity more, and from a film base material, it is selectively eluted under formation of desired porosity, and it is sold at an electrochemical process. Most phases which are rich in Ag are still untouched in that case. According to the international patent application official announcement of/[89th] No. 04556 specification, to being eluted thoroughly and reconstructed, a skeleton hard from an alloy phase which is rich in Ag is obtained, and a film base material has an effect of plus at the stability of - film base material according to this invention.

[0024] Preferably, a copper content of an eutectic alloy is 20 to 80 mass % to total mass of an alloy. By heat treatment which was suitable for a base material in 400-750 °C after giving, the giving front stirrup of a metal membrane can affect structure of a film base material, and by extension, porosity of the after that of an advantageous method.

[0025] A manufacturing method of a supported metal membrane by this invention using a film base material which consists of eutectic alloys, That is, it is electrochemical elution of a phase of a base metal from processing at temperature of 300-700 °C of a composite material which consists of defecation of a support surface of :a film base material containing the following down stream processing, giving of a metal membrane to b support surface top, a c metal membrane, and a film base material, and that of d film base material.

[0026] Preferably, a supported metal membrane by this invention is used as a gas separation membrane for separation of

hydrogen from a gas mixture thing. In this case, a metal membrane is preferably manufactured from palladium or a palladium alloy, for example, PdAg23, PdCu40, or PdY10.

[0027]In order that a metal membrane of slight thickness may ensure the highest possible permeability of desired gas, it is needed for use as a gas separation membrane. A gas separation membrane which consists of palladium or a palladium alloy which has the thickness which exceeds 20 micrometers is only hardly interested in separation of hydrogen from a gas mixture thing because of high expense of the precious metals, and low penetrability. A film which has the thickness which is less than 0.3 micrometer may have many defects. Moreover, the permeability of gas which is not desirable also increases by this slight thickness. Based on an operation of both sides, membranous separating power falls to a value which must have been permitted any longer by thickness below 0.3 micrometer. Therefore, a metal membrane has preferably 0.3-5 micrometers of thicknesses of 0.5-3 micrometers.

[0028]It is used in order that a porous metal membrane base material may protect a thin metal membrane, and a film base material should make penetrability of a metal membrane to the slightest possible inferior-ization as compared with a metal membrane in which the same thickness is not supported in that case. On the other hand, the minimum thickness with a specific film base material is required in order to ensure mechanical stability which needs a supported film. Therefore, the thickness of a film base material should be less than 100 micrometers, and must not be less than 20 micrometers. Let preferably a 50-20-micrometer-thick film base material be a target.

[0029]When using a metal membrane supported as a gas separation membrane for a gas mixture thing containing hydrogen, it must be equal to change of volume of a film by incorporation, discharge, and a temperature change of hydrogen, and a size in time for an operating condition changed strongly. The dimensional change of a metal membrane should be equal to it of a film base material, in order to serve destruction of a supported metal membrane. Therefore, it is preferred that metal bipolar membrane (metal membrane on a metal membrane base material) exceeds a homogeneous charge of a metal-ceramic composite material (metal membrane on a ceramic membrane base material) for a temperature change when change of capacity or a size is a problem. A coefficient of thermal expansion of two metal has metal or few differences than an expansion coefficient of ceramics.

[0030]From above charge PdAg of film material23, PdCu40, or PdY10, PdAg23 has a substantial more strong change of a size and capacity rather than PdCu40 in the case of incorporation of hydrogen. Therefore, a metal membrane which consists of PdCu40 is preferably used by refining of hydrogen on a film base material which consists of AgCu(s).

[0031]It is often advantageous to assemble a metal membrane by a multilayer. In this case, it is also possible to form the first layer arranged directly on a film base material as a diffusion barrier. In the case of a metal membrane base material, especially a diffusion barrier is prevented, and arbitrary change of alloy composition in a metal membrane by diffusion of an alloy content inside of a film or other than a film is not performed in the case of operation of a supported metal membrane. This presentation of alloy composition can have influence remarkable in penetrability of a metal membrane. A ceramic oxide, for example, an aluminum oxide, a titanium dioxide, and cerium oxide are suitable as a diffusion barrier. As a substitute of a diffusion barrier from an oxide material, metal, for example, vanadium, tantalum, or niobium may be used, and these have the good permeability of hydrogen. In the case of an oxide, the thickness of this diffusion barrier layer should be less than 0.5 micrometer, and, in the case of metal, should be less than 2 micrometers. Preferably, in the case of both sides, layer thickness is less than 0.1 micrometer.

[0032]In using a metal membrane supported for RIFO mate gas purification, it is advantageous to combine a catalyst and a supported metal membrane, and it obtains. For the purpose, covering effective in a catalysis is given by field distant from a metal membrane on a porous membrane base material. Selectively, a functional layer for removing an impurity and a toxic substance may be given instead of covering effective in a catalysis.

[0033]A supported metal membrane by this invention is used for separation of hydrogen from RIFO mate gas from a gas mixture thing especially preferably. This invention enables manufacture of a supported metal membrane which has the high porosity (an average pore size and pore volume) which a film base material was not able to realize until now. It is the thickness of a 0.5-3-micrometer gas separation membrane preferably, and a film base material has 0.3-5 micrometers of average pore sizes which exceed 0.5 micrometer and are less than 10 micrometers. That is, it is indicated for the first time that an average pore size of a film base material produces a supported larger metal membrane than thickness of a metal membrane in this specification. Therefore, the aforementioned metal membrane has the hydrogen permeation ability which stood high.

[0034]Generally, a supported metal membrane is used in a form of even foil. However, a metal membrane may be manufactured in a form of various geometric structures, and this has additionally the advantage of being good, substantially rather than an even film of the wall thickness with the same mechanical stability. Especially a supported metal membrane can be manufactured also in a form of a thin small tube.

[0035]Drawing 1 this invention is explained to be still in detail based on the following examples based on the following drawing 1 - 6 shows a figure with which a section of a supported metal membrane by this invention before being eluted from fine pores of a film base material in auxiliary matter was idealized. (1) expresses a composite material which consists of metal bipolar membrane (2), i.e., a metal membrane, and a film base material (3). The surface of a film base material in an interface of a metal membrane and a film base material is a support surface (4). A support surface consists of a portion (7) formed of a portion (8) formed in a flat surface of a support surface of fine pores (6) by which consisted of a different surface portion, namely, sealing was carried out with a film support material (5) and auxiliary matter. A surface portion (8) is the surface beforehand defined as a contact surface of a film base material.

[0036]Drawing 2 shows a relation of drawing 1 after removal of auxiliary matter. During operation of a film as a gas separation membrane for defecation of hydrogen, material of a film base material is what may be diffused to a metal membrane (2), and imitates a fall which is not desirable as for the hydrogen permeability of a metal membrane, and may come. In order to reduce this diffusion, a layer (9) which controls diffusion is introduced between a metal membrane (2) and a film base material (3), and it gets. Drawing 3 shows such arrangement. A material suitable for a diffusion barrier is a layer which consists of a ceramic oxide which was already described above, for example, an aluminum oxide, titanium oxide, cerium oxide and metallic vanadium, tantalum, or niobium.

[0037]Drawing 4 shows an embodiment of metal bipolar membrane by this invention from which a metallic support body is covered with a functional layer (10) by field distant from a metal membrane. In that case, a functional layer may be a catalysis layer for CO conversion (water gas shift) and oxidation of carbon monoxide, or a layer for absorbing a sulfur kind (for example, hydrogen sulfide).

[0038]

[Example]The Pd thin layers which have 0.5 micrometer of thickness, 1 micrometer, and 2 micrometers on foil with a thickness of 50 micrometers which consists of example 1AgCu28 were manufactured according to electrodeposition.

[0039]The phase which is rich in Cu was made eluted from the charge of AgCu28 alloy of a film base material after heat treatment of the covered foil over the period for 30 minutes at 600 °C under protection gas (argon). The anode performed elution with the fixed bath voltage of 230 mV for the inside of the sulfuric acid electrolysis solution which has sulfuric acid 10% by potentiostat operation at 40 °C, and 20 hours. This produced open pore structure in film base material foil.

[0040]The picture in the metallographic examination and scanning electron microscope about the section of the supported metal membrane which were completed showed dense Pd film firmly joined on the porous AgCu support layer which has the porosity and 1-5 micrometers in the aperture to penetrate.

[0041]It gave on the foil which consists 23 layers of 2-micrometer-thick PdAg(s) of AgCu28 by cathode sputtering using example 2PdAg23 target.

[0042]The phase which is rich in Cu was made eluted from the charge of AgCu28 alloy of a film base material after heat treatment of the covered foil under the protection gas (argon) in 600 °C over the period for 30 minutes. The anode performed elution with the fixed bath pressure of 230 mV for the inside of the sulfuric acid electrolysis solution which has sulfuric acid 10% by potentiostat operation at 40 °C, and 20 hours. This produced open pore structure in film base material foil.

[0043]Drawing 5 shows the scanning electron micrograph of the section of the metal bipolar membrane produced in this way after elution of the phase which is rich in copper of a film base material. From drawing 5, the big pore structure of a film base material can see clearly. An average pore size is larger than the thickness of a metal membrane. The metal membrane had flat [which was not able to be attained when a metal membrane was given on the film base material already provided with fine pores]. An average pore size becomes the largest on the surface which increased and is distant from the metal membrane of a film base material, as the distance from a metal membrane increases. This inclination structure is for anode elution of the phase which is rich in Cu of the film base material of the above-mentioned kind.

[0044]The phase which is rich in copper from foil was made eluted from another film base material foil which consists of AgCu28 like [three examples] 1 and 2. In order to study the influence of heat treatment about formation of pore structure before elution of the phase which is rich in copper in film base material foil, it applied to heat treatment which is different in Examples 1 and 2.

[0045]Drawing 6 shows the sectional view of film base material foil processed in this way. The average pore size of the produced pore structure is farther [than the inside of drawing 5] small, and it is shown that the influence of the kind of manufacture of the coalescence gold film base material with which the porosity and pore structure of film base material foil consist of an AgCu28-alloy can be received. Determining the aperture to produce in principle is chosen in the case of manufacture of cooling conditions of AgCu28 alloy, for example, heat machine processing, i.e., rolling, is performed, and

thermal long post-processing is continued. Longer thermal post-processing of the foil after the modification like; heat machine which brings about the size of few [the forced cooling in the case of manufacture] phases of AgCu28, and produces an aperture smaller finally than that in a membrane carrier by extension, Recrystallization and by extension, big and rough-ization of a phase domain are imitated, it comes, the latter imitates the bigger (example like [of 2]) aperture in a film base material, and this is **. Also by very slight change under total presentation of AgCu28 which consists of a different phase (it is [Cu] rich and rich in Ag), the size of a phase and by extension, a subsequent aperture are affected. However, these methods are not the objects in this specification.

[0046]In the above-mentioned example, only the film base material which consists of eutectic-alloy AgCu28 is used, however manufacture of the film by this invention is not restricted only to such a film base material. As already stated above, sealing is carried out with auxiliary matter before giving of a metal membrane, and the first porous membrane base material to be eluted and for auxiliary matter to be wide opened from fine pores, after giving of a metal membrane, can be used.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view where the supported metal membrane by this invention before removal of the auxiliary matter from the fine pores of a film base material was idealized.

[Drawing 2]The sectional view where the supported metal membrane by this invention after removal of the auxiliary matter from the fine pores of a film base material was idealized.

[Drawing 3]The sectional view where the metal membrane and the supported metal membrane by this invention which has a diffusion barrier layer between film base materials were idealized.

[Drawing 4]The sectional view where the supported metal membrane by this invention which has covering of a catalysis in the field which has a diffusion barrier layer between a metal membrane and a film base material, and is distant from the metal membrane of a film base material was idealized.

[Drawing 5]The sectional view of the supported PdAg-film by this invention on the film base material which consists of AgCu(s).

[Drawing 6]The figure showing the porous structure of the film base material which consists of an eutectic AgCu alloy after elution of the phase which is rich in copper.

[Description of Notations]

1 A composite material and 2 [A support surface and 5 / A film support material and 6 / Fine pores and 7 / A portion and 8 / A portion and 9 / Functional layer] The layer and 10 which control diffusion A metal membrane and 3 A film base material and 4

[Translation done.]

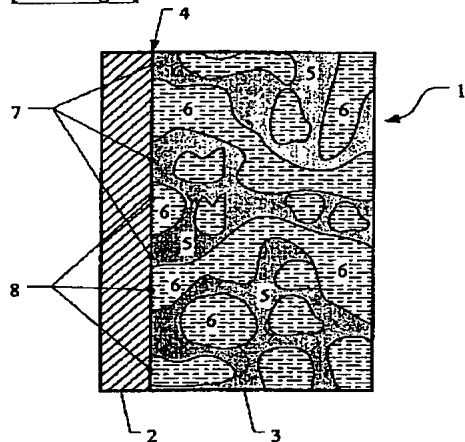
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

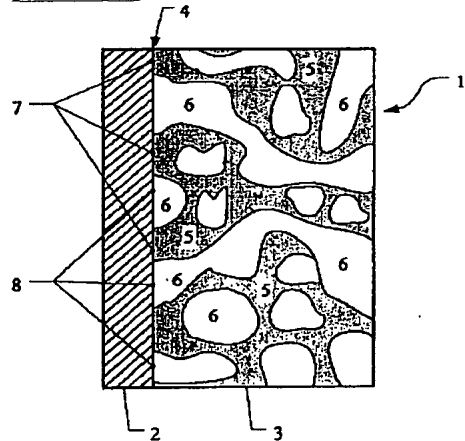
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

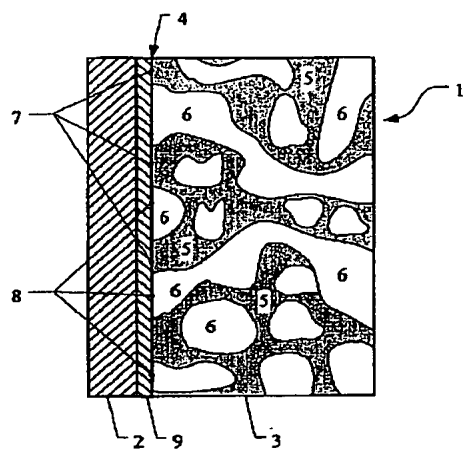
[Drawing 1]



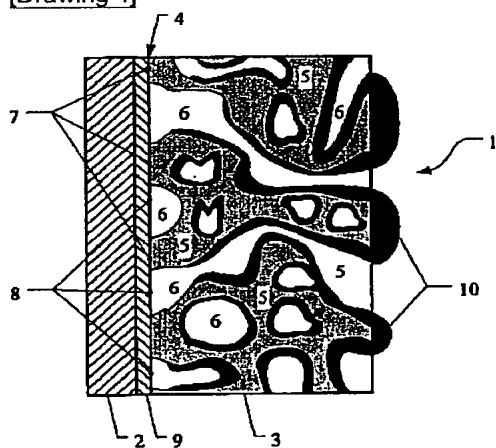
[Drawing 2]



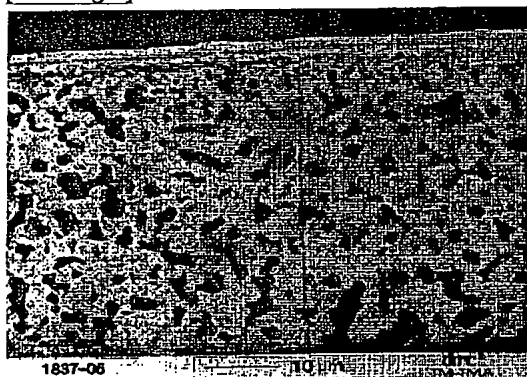
[Drawing 3]



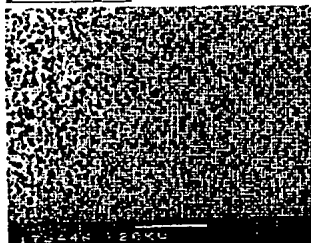
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-126474

(P2002-126474A)

(43) 公開日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 0 6
53/22		53/22	4 K 0 2 9
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 4 K 0 3 0
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J 5 H 0 2 7
// C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	H
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-245739 (P2001-245739)	(71) 出願人	393027109 ディー エム シー ツー デグサ メタルズ キャタリスツ セルデック アクチエンゲゼルシャフト dmc 2 Degussa Metals Catalysts Cerdec A G ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン グートロイトシュトラッセ 215
(22) 出願日	平成13年8月13日 (2001.8.13)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(31) 優先権主張番号	1 0 0 3 9 5 9 6 . 1		
(32) 優先日	平成12年8月12日 (2000.8.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 支持された金属膜並びにその製造及び使用

(57) 【要約】

【課題】 膜支持体がこれまで実現化できなかった高い多孔度を有する、ガス混合物から水素を分離するための支持された金属膜。

【解決手段】 金属膜が膜支持体の支持体表面上に施与され、その際、膜支持体の細孔が、金属膜の施与前に少なくとも支持体表面の範囲内で助剤物質により封孔され、かつ金属膜の施与後にはじめて助剤物質の除去により開放される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔性膜支持体の支持体表面上に金属膜を有する支持された金属膜において、金属膜が膜支持体の支持体表面上に施与されており、その際、膜支持体の細孔が、金属膜の施与前に少なくとも支持体表面の範囲内で助剤物質により封孔されており、かつ金属膜の施与後にはじめて助剤物質の除去により開放されていることを特徴とする、多孔性膜支持体の支持体表面上に金属膜を有する支持された金属膜。

【請求項 2】 膜支持体が、多孔性金属、金属合金、焼結金属、焼結鋼、ガラス又はセラミックから製造されており、かつ助剤物質が、化学的に容易に溶解可能な金属、塩、グラファイト、ポリマー又は高分子量の有機化合物である、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 3】 支持体が多相の共融合金からなり、かつ助剤物質が相ドメイン中に配置されたより卑金属（より電気陰性）の相により形成されており、前記相が金属膜の施与後に、細孔の形成下に電気化学的に溶出されている、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 4】 支持体が共融合金 AgCu からなり、かつ多孔性が Cu に富む相の電気化学的溶出により形成されている、請求項 3 記載の支持された金属膜。

【請求項 5】 金属膜が、電気化学的析出によるか、PVD 又は CVD 法により施与されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の支持された金属膜。

【請求項 6】 施与された金属膜がパラジウム又はパラジウム合金からなる、請求項 5 記載の支持された金属膜。

【請求項 7】 金属膜が PdAg₂₃、PdCu₄₀ 又は PdY₁₀ を含有している、請求項 6 記載の支持された金属膜。

【請求項 8】 金属膜が 5 μm 未満、好ましくは 2 ~ 0.3 μm の厚さを有している、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 9】 膜支持体の平均孔径が 0.5 μm を上回りかつ 10 μm を下回っている、請求項 8 記載の支持された金属膜。

【請求項 10】 膜支持体の平均孔径が金属膜の厚さよりも大きい、請求項 9 記載の支持された金属膜。

【請求項 11】 金属膜が多層の膜として構成されている、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 12】 金属膜と金属支持体の間に拡散バリアとして作用する層が配置されている、請求項 11 記載の支持された金属膜。

【請求項 13】 金属膜が箔又は細管として構成されている、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 14】 金属支持体が多孔性ハニカム体の形で存在する、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 15】 多孔性膜支持体上に金属膜から離れた面に触媒作用に有効な層が施与されている、請求項 1 記

載の支持された金属膜。

【請求項 16】 多孔性膜支持体上に金属膜とは逆の面に官能性層が、汚染物質及び有害物質のゲッタリングのために施与されている、請求項 1 記載の支持された金属膜。

【請求項 17】 ガス混合物からの水素の分離のための請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の支持された金属膜の使用。

【請求項 18】 請求項 2 記載の支持された金属膜を製造する方法において、次の工程：

- a) 助剤物質での多孔性金属支持体の細孔の充填、
- b) 支持体表面の平滑化及び清浄化、
- c) 支持体表面上への金属膜の施与、及び
- d) 膜支持体の細孔からの助剤物質の除去を含むことを特徴とする、支持された金属膜の製造法。

【請求項 19】 請求項 3 記載の支持された金属膜を製造する方法において、次の工程：

- a) 膜支持体の支持体表面の清浄化、
- b) 支持体表面への金属膜の施与、
- c) 300 ~ 700℃の温度での金属膜及び膜支持体からなる複合材料の処理、及び
- d) 膜支持体のより卑金属の相の電気化学的溶出を含むことを特徴とする、支持された金属膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔性膜支持体上に金属膜を有する支持された金属膜並びにその製造及びその使用に関する。この種類の支持された金属膜は、ガス混合物の分離、殊に燃料電池に必要な燃料ガスを供給するためにリフォーマーガスからの水素の分離に使用される。

【0002】このためには、通常、パラジウム膜又はパラジウム合金膜を多孔性又は非多孔性の支持体上で、例えば緻密なパラジウム膜又はパラジウム合金膜が使用される。非多孔性の支持体として、とりわけ、水素透過性の金属からなる箔が使用される。水素の膜の透過能は、温度が上昇するにつれて増大する。従って、典型的な運転温度は 300 ~ 600℃である。

【0003】T. S. Moss 及び R. C. Dye [Proc.-Natl. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet., 8th (1997), 357-365] 及び T. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow 及び R. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), (1998), 99-106 ISSN:0360-3199] には、第 5 亜族の金属からの箔の陰極噴霧により PdAg 又は Pd を両面に施与することにより得られる膜の製造及び使用が記載されている。両面に施与される層の厚さは変えてよいので、非対称成分が生じる（例えば：0.1 μm Pd / 40 μm V / 0.5 μm Pd）。透過実験は、自体支持された Pd 膜と比較して 20 倍高い水素透過性を示す。従って、記載された膜は、従来の接触ガス精製段階（水性

ガスシフト反応及びCOの優先酸化)の代わりに、PEM燃料電池系の使用に適している。

【0004】英国特許第1292025号明細書には、繋がっていない又は多孔性のパラジウム(一合金)一層のための非多孔性支持体としての鉄、バナジウム、タンタル、ニッケル、ニオブ又はその合金の使用が記載されている。パラジウム層は、12.7mmの厚さを有する支持体に約0.6mmの厚さで、プレス、溶射又は電着法によって施与される。ついで、こうして生じる複合材料の厚さは、圧延により0.01~0.04mmに低下される。

【0005】ドイツ連邦共和国特許第19738513C1号明細書によれば、パラジウム及び元素の周期表の第8又は1亜族からの合金金属を、詳細に個々に述べられていない金属支持体上に交互電着することにより、特に薄い水素分離膜(20 μ m未満の層厚)は製造されることができる。交互層を均質な合金に変換するために、適切な熱処理が電着プロセスに続いてよい。

【0006】金属材料並びにセラミック材料は、パラジウム(一合金)一層のための多孔性支持体として適している。その際、特開平05-078810号公報(WPIDS 1993-140642)によれば、パラジウムは、例えばプラズマ溶射法により多孔性支持体に施与されることができる。

【0007】Y. Lin, G. Lee及びM. Rei [Catal. Today 44 (1998) 343-349及びInt. J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 211-219]によれば、欠陥不含のパラジウム膜(層厚20~25 μ m)は、無電解めっき法において多孔性ステンレス鋼316Lからなる管状の支持体上に製造されることができ、かつ水蒸気改質反応器中で構成要素として組み入れられることができる。300~400℃の作業温度で、95体積% H₂を含有している精製されたリフォーマートが得られる。しかしながら、最適な作業温度範囲は極めて制限される、それというのも、300℃未満でパラジウム膜は、水素により引き起こされた脆化が始まるのに対して、400~450℃を上回ると、ステンレス鋼支持体中の合金成分はパラジウム層に拡散しかつ透過性の劣悪化をまねく。

【0008】無電解めっき法は、セラミック支持体を被覆するのに好ましくは使用される。例えば、水素をリフォーマートから分離するためのメタン水蒸気改質反応器中で使用される非対称の多孔性セラミックのパラジウムでのCVDコーティングは、E. Kikuchiにより記載されている[Catal. Today 56 (2000) 97-101]。最小の層厚は4.5 μ mである。層が薄ければ薄いほど、層の気密性はもはや保証され得ない。純粋なPdでのCVDコーティングに加えて、パラジウム合金でのコーティングも可能であり、その際、銀との合金がパラジウム膜の脆化を防止し、かつ水素の透過性を増大させる。

【0009】純粋な水素分離膜に加えて、燃料電池系に

おける使用に、水素分離層(パラジウム)に加えて反応性層を備えている膜が繰り返し記載されている。従って、パラジウム(一合金)一膜の多孔性支持体は、例えばPdで被覆されていない面に、燃焼触媒で覆われていてよい。反応性面での燃焼の際に放出された熱は、同時に水素分離膜の運転温度を維持するのに利用される(欧州特許出願公開第0924162A1号明細書)。そのような構成要素は、改質プロセスにおいてリフォーマーの後方で組み入れられるか又はリフォーマー中に直接組み込まれる(欧州特許出願公開第0924161A1号、同第0924163A1号明細書)。

【0010】更に、燃料電池分野における水素分離にはパラジウム膜が使用可能だけではなく。欧州特許第0945174A1号明細書には、普遍的に組立可能な層膜の使用の概念が紹介されており、これは微多孔性で、分離選択性のプラスチック及び/又は複数のセラミック層及び/又は分離選択性の金属(好ましくは第4、5又は8亜族)からなる層を含有してよく、その際、これらの層は多孔性支持体(ガラス、セラミック、金属発泡体、カーボン又は多孔性プラスチック)上に施与されている。

【0011】ガス混合物からの水素の分離のための金属膜の開発の目的は、水素の高い透過率を得ることである。このためには、金属膜が、その際穴の形の漏れが生じないように、できるだけ薄く形成されなければならない。そのような膜は、担持された形でのみ加工される。膜支持体は、水素の透過性にできるだけ少ない影響を及ぼすためには、高い多孔度を有していなければならない。従って、担持された膜の公知の製造法の場合には、欠陥のない膜を多孔性支持体上に分離析出させるという困難が存在する。この際、2つの問題が生じる。1つには、例えばパラジウム又はパラジウム合金の分離析出のための記載された方法は、まず最初に特定の層厚から相対的に欠陥のない膜層を保証しうる。この最小層厚は、約4~5 μ mにある。他方では、多孔性膜支持体上への膜層の施与のために使用された被覆技術は、膜支持体の平均孔径が、特定の値を上回るべきではないことを必要とする、それというのも、さもないと繋がりがかつ欠陥のない被覆が施与されることは不可能であるからである。従って、公知の膜支持体材料、例えば多孔性セラミック又は多孔性金属支持体の孔径は、0.1 μ m未満である。これは、細孔を通るガスの流れ抵抗が望ましい値の範囲に低下され得ないということになる。

【0012】国際特許出願公表第89/04556号明細書には、パラジウムをベースとする多孔性金属体により保護された細孔不含の膜を製造する電気化学的方法が記載されている。前記方法によれば、細孔不含のパラジウム(一銀)一膜は、多孔性の金属支持体上に、合金箔(好ましくは黄銅)が片面でパラジウム又はパラジウム/銀で電着される(パラジウム層の厚さ:約1 μ m)こ

とにより生じる。支持体の多孔度は後から、黄銅箔からの卑金属成分の溶出により生じる。溶出は、電気化学的に行われ、その際、循環法において、まず最初に双方の支持体成分を溶液中に取りけれども、しかし貴金属成分は直接に再びパラジウム層に分離析出される（電気化学的再結晶）。箔の形の合金のより少ない貴金属成分は、その際、実施上溶液中で定量的に進行するので、多孔性金属体、好ましくは多孔性銅体は、パラジウム／銀—膜のための支持体として残留する。

【0013】国際特許出願公表第89/04556号明細書による方法は、支持体として使用される黄銅箔が事実上完全に溶解し、かつ電気化学的再結晶により再び新たに組み立てなければならないという欠点を有する。これにより、パラジウム層と支持体箔の間の接合は破壊される。再結晶された箔の機械的強度は僅かであり、かつその多孔度は不確定である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、簡単で費用のかからない方法により製造されることができ、ガス混合物から水素を分離するための支持された金属膜を記載することである。本発明の別の対象は、その膜支持体がこれまで実現化できなかった高い多孔度（平均孔径及び細孔容積）を有する支持された金属膜である。更に、膜支持体の平均孔径が金属膜の厚さよりも大きい金属複合膜が本発明の対象である。

【0015】

【課題を解決するための手段】この課題は、金属膜を多孔性膜支持体の支持体表面上に有している支持された金属膜により解決される。支持された金属膜は、金属膜を膜支持体の支持体表面上に施与することにより得ることができ、その際、膜支持体中の細孔が、金属膜の施与前に、少なくとも支持体表面の範囲内において助剤物質により封孔されており、かつ金属膜の施与後にのみ助剤物質を除去することにより開放されている。

【0016】本発明の範囲内で、膜支持体の支持体表面とその接触表面の間は区別されている。支持体表面は、金属膜で被覆することができる膜支持体の全表面、即ち、支持体表面の平面で有する助剤物質で封孔された細孔表面、並びに助剤物質の除去後の金属膜との膜支持体の直接接触面を含む。

【0017】本発明による金属膜は、例えば、細孔が金属膜の施与前に助剤物質で、完全にまたは目的とする支持体表面の領域でのみ封孔されている多孔性膜支持体を選択することにより得られることができる。膜支持体は、有利に多孔性金属、金属合金、焼結金属、焼結鋼、ガラス又はセラミックからなる。これらの材料の細孔は、金属膜の施与前に、例えば、化学的に容易に溶解可能な金属、塩、グラファイト、ポリマー又は高分子量の有機化合物により封孔される。

【0018】金属膜の施与前に、膜支持体の支持体表面

を、適した手段、例えば研削及び研磨により平滑化し、かつ特に金属膜との引き続き接触面を粗面仕上げしかつ清浄化することが推奨される。こうして生じた高品質の表面は、移される金属膜に施与され、かつ助剤物質の除去後にさえ維持されるままであるので、完成した支持された金属膜は、均質な層厚を有する極めて平らな構造を有する。

【0019】助剤物質は、助剤物質及び膜支持体の性質に応じて、様々な方法、例えば溶融、燃焼、溶解、化学的溶出及び電気化学的溶出により、膜支持体の細孔から除去されることができる。

【0020】電気化学的析出、PVD又はCVD法は、膜支持体に金属膜を施与する方法として適している。金属膜の析出のために好ましいPVDの中では、カソードスパッタリングである、それというのも、この方法で、僅かな多孔度、即ち高い充填密度を有する一般に極めて稠密な層を生じうるからである。

【0021】本発明による支持された金属膜の製造のためにまさに記載された方法は、次の工程処理を含む：

- a) 助剤物質での多孔性膜支持体の細孔の充填、
- b) 支持体表面の平滑化及び清浄化、
- c) 支持体表面上への金属膜の施与、及び
- d) 膜支持体の細孔からの助剤物質の除去。

【0022】支持された金属膜の製造のための別の可能性は、潜在的な多孔性を有する、まず最初に非多孔性の膜支持体を選択されることにある。ここで、膜支持体が不均質構造を有し、その際、引き続き細孔が、助剤物質で充填されていることを意味し、これはそれを目的とする膜支持体の支持体表面上に金属膜が施与された後にはじめて除去される。

【0023】簡単な方法で、このことは、膜支持体が多相の共融合金からなり、かつ助剤物質が、相ドメイン中に配置されたより卑金属（より電気陰性）の相により形成され、これが金属膜の施与後に細孔の形成を伴い電気化学的に溶出されることにより実現化されることができる。このためには、Cuに富む合金相及びAgに富む合金相からなる共融合金AgCuが特に適している。Cuに富む相は、より電気陰性であり、かつ電気化学的過程で膜支持体から選択的に所望の多孔性の形成下に溶出されうる。Agに富む相はその際殆ど手つかずのままである。国際特許出願公表第89/04556号明細書によれば、膜支持体は完全に溶出されかつ再構成されるのに対し、本発明によればAgに富む合金相からの硬質な骨格が得られ一膜支持体の安定性にプラスの効果を有する。

【0024】好ましくは、共融合金の銅含量は合金の全質量に対して20～80質量%である。金属膜の施与前又は施与後に400～750℃での支持体に適した熱処理により、膜支持体の構造、ひいては有利な方法のその後の多孔度に影響を与える。

【0025】共融合金からなる膜支持体を用いる本発明による支持された金属膜の製造法は、即ち、次の処理工程を含む：

- a) 膜支持体の支持体表面の清浄化、
- b) 支持体表面上への金属膜の施与、
- c) 金属膜及び膜支持体からなる複合材料の300～700℃の温度での処理、及び
- d) 膜支持体のより卑金属の相の電気化学的溶出。

【0026】好ましくは、本発明による支持された金属膜は、ガス混合物からの水素の分離のためのガス分離膜として使用される。この場合に、金属膜は、パラジウム又はパラジウム合金、例えば、PdAg23、PdCu40又はPdY10から好ましくは製造される。

【0027】僅かな厚さの金属膜が、所望のガスのできるだけ高い透過性を確実にするために、ガス分離膜としての使用に必要とされる。20μmを上回る厚さを有するパラジウム又はパラジウム合金からなるガス分離膜は、貴金属の高い費用及び低い透過能のためにガス混合物からの水素の分離に殆ど興味ないに過ぎない。0.3μmを下回る厚さを有する膜は、多数の欠陥を有する。その上、望ましくないガスの透過性も、この僅かな厚さで増大する。双方の作用に基づき、0.3μm未満の膜厚で膜の分離力は、もはや許容され得ない値に低下する。従って、金属膜は、0.3～5μm、好ましくは0.5～3μmの厚さを好ましくは有する。

【0028】多孔性の金属膜支持体は、薄い金属膜を保護するために使用され、その際、膜支持体が、同じ厚さの支持されていない金属膜と比較して、金属膜の透過能をできるだけ僅かな劣悪化にすべきである。他方では、膜支持体の特定の最小限の厚さが、支持された膜の必要な機械的安定性を確実にするために必要である。従って、膜支持体の厚さは、100μm未満であるべきであり、かつ20μmを下回ってはならない。厚さ50～200μmの膜支持体が、好ましくは目標とされる。

【0029】水素を含むガス混合物のためのガス分離膜としての支持された金属膜を使用する場合には、強く変動する操作条件のため、時間的に水素の取り込みおよび放出および温度変化による膜の体積及び寸法の変化に耐えなければならない。金属膜の寸法変化は、支持された金属膜の破壊を奉仕するために膜支持体のそれに匹敵すべきである。従って、金属複合膜（金属膜支持体上の金属膜）が、温度変化のために容積又は寸法の変化が問題である場合に、均質な金属-セラミック-複合材料（セラミック膜支持体上の金属膜）を超えることが好ましい。2つの金属の熱膨張係数は、金属又はセラミックの膨張係数よりも僅かな差異を有する。

【0030】上記の膜材料PdAg23、PdCu40又はPdY10からは、PdAg23が、PdCu40よりも水素の取り込みの際に寸法及び容積の実質的により強い変化を有する。従って、水素の精製には、AgC

uからなる膜支持体上にPdCu40からなる金属膜が、好ましくは使用される。

【0031】金属膜を多層で組み立てることがしばしば有利である。この場合に、拡散バリアとして膜支持体上に直接配置された第一の層を形成することも可能である。拡散バリアは、特に金属膜支持体の場合に防止され、支持された金属膜の操作の際に、膜の中へ又は膜の外への合金成分の拡散による金属膜中の合金組成の任意の変化が行われぬ。合金組成のこの組成は、金属膜の透過能に顕著な影響を及ぼしうる。セラミック酸化物、例えば、酸化アルミニウム、二酸化チタン及び酸化セリウムは、拡散バリアとして適している。酸化物材料からの拡散バリアの代替物として、金属、例えばバナジウム、タンタル又はニオブが使用されてもよく、これらは、水素の良好な透過性を有する。この拡散バリア層の厚さは、酸化物の場合に0.5μm未満でありかつ金属の場合に2μm未満であるべきである。好ましくは、層の厚さは双方の場合に0.1μm未満である。

【0032】リフォーマートガスの精製のために支持された金属膜を使用する場合には、触媒と支持された金属膜を組み合わせることが有利でありうる。このためには、触媒作用に有効な被覆が、金属膜から離れた面に多孔性膜支持体上に施与される。選択的に、触媒作用に有効な被覆の代わりに、不純物及び有害物質を除去するための官能性層が施与されてもよい。

【0033】本発明による支持された金属膜は、好ましくはガス混合物から、特にリフォーマートガスからの水素の分離に使用される。本発明は、膜支持体がこれまで実現化できなかった高い多孔度（平均孔径及び細孔容積）を有する支持された金属膜の製造を可能にする。0.3～5μm、好ましくは0.5～3μmのガス分離膜の厚さで、膜支持体は、0.5μmを上回りかつ10μmを下回る平均孔径を有する。即ち、本明細書中に、膜支持体の平均孔径が、金属膜の厚さより大きい、支持された金属膜を生じさせることが初めて記載されている。従って、前記の金属膜は、卓越した水素透過能を有する。

【0034】一般に、支持された金属膜は、平らな箔の形で使用される。しかしながら、金属膜は、様々な幾何学的構造の形で製造されてよく、これは、付加的にその機械的安定性が同じ壁厚の平らな膜よりも実質的に良好であるという利点を有する。特に、支持された金属膜は、薄い細管の形で製造されることができ。

【0035】本発明は、以下の図1～6に基づき及び以下の例に基づき更に詳細に説明される：図1は、助剤物質が膜支持体の細孔から溶出される前の本発明による支持された金属膜の断面の理想化された図を示している。

(1)は、金属複合膜、即ち金属膜(2)及び膜支持体(3)からなる複合材料を表す。金属膜と膜支持体との界面での膜支持体の表面は、支持体表面(4)である。支持体表面は、異なる表面部分からなり、即ち、膜支持

体材料 (5) 及び助剤物質で封孔された細孔 (6) により支持体表面の平面に形成される部分 (8) により形成される部分 (7) からなる。表面部分 (8) は、予め膜支持体の接触面として定義された表面である。

【0036】図2は、助剤物質の除去後の図1の関係を示している。水素の清浄化のためのガス分離膜としての膜の操作中に、膜支持体の材料は、金属膜 (2) へと拡散しうるものであり、かつ金属膜の水素透過性の望ましくない低下をまねきうる。この拡散を低下させるために、拡散を抑制する層 (9) が金属膜 (2) と膜支持体 (3) の間に導入されうる。図3は、そのような配置を示している。拡散バリアに適した材料は、既に上記で述べたようなセラミック酸化物、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化セリウム及び、金属バナジウム、タンタル又はニオブからなる層である。

【0037】図4は、金属膜から離れた面に金属支持体が官能性層 (10) で被覆されている本発明による金属複合膜の実施態様を示している。その際、官能性層は、CO変換 (水性ガスシフト)、一酸化炭素の酸化のための触媒作用層、又は硫黄種 (例えば硫化水素) を吸収する層であってよい。

【0038】

【実施例】例1

AgCu28からなる50 μ mの厚さの箔上に、層厚0.5 μ m、1 μ m及び2 μ mを有するPd薄層を電着により製造した。

【0039】保護ガス (アルゴン) 下に600℃で30分の期間に亘る被覆した箔の熱処理後に、Cuに富む相を膜支持体のAgCu28合金材料から溶出させた。溶出を、40℃でポテンシオスタットな操作で10%硫酸を有する硫酸電解液中で及び20時間に亘り230mVの一定浴電圧でアノードで行った。これにより、膜支持体箔中に開放気孔構造を生じた。

【0040】完成した、支持された金属膜の断面に関する金属組織学的試験及び走査電子顕微鏡での画像は、貫通する多孔性及び孔径1~5 μ mを有する多孔性AgCu支持体層上に強固に接合した稠密なPd膜を示していた。

【0041】例2

PdAg23ターゲットを用いてカソードスパッタリングにより厚さ2 μ mのPdAg23層をAgCu28からなる箔上に施与した。

【0042】30分の期間に亘る600℃での保護ガス (アルゴン) 下での被覆された箔の熱処理後に、Cuに富む相を、膜支持体のAgCu28合金材料から溶出させた。溶出を、40℃でポテンシオスタットな操作で10%硫酸を有する硫酸電解液中で及び20時間に亘り230mVの一定浴圧でアノードで行った。これにより、膜支持体箔中に開放気孔構造を生じた。

【0043】図5は、膜支持体の銅に富む相の溶出後

に、こうして生じた金属複合膜の断面の走査電子顕微鏡写真を示している。図5からは、膜支持体の大きな細孔構造が明瞭にみることができる。平均孔径は、金属膜の厚さよりも大きい。金属膜は、金属膜がすでに細孔を備えた膜支持体上に施与された場合に達成可能ではなかった平坦さを有していた。平均孔径は、金属膜からの距離が増大すればするほど増大し、かつ膜支持体の金属膜から離れた表面で最も大きくなる。この勾配構造は、上記の種類の膜支持体のCuに富む相のアノード溶出のためである。

【0044】例3

例1及び2のようなAgCu28からなる別の膜支持体箔から、箔から銅に富む相を溶出させた。膜支持体箔を、銅に富む相の溶出前に、細孔構造の形成に関して熱処理の影響を研究するために、例1及び2とは異なる熱処理にかけた。

【0045】図6は、こうして処理した膜支持体箔の断面図を示している。生じた細孔構造の平均孔径は、図5中よりもはるかに小さく、かつ膜支持体箔の多孔度及び細孔構造がAgCu28合金からなる共融合金膜支持体の製造の種類の影響を受けうることを示している。原則として、生じる孔径を決定するのは、例えば、冷却条件がAgCu28合金の製造の際に選択され、熱機械的処理、即ち例えば圧延が行われ、かつ長く熱的な後処理が継続される。AgCu28の製造の際の急速冷却は、僅かな相の大きさをもたらし、ひいては最後には膜担体中のより小さな孔径を生じる；熱機械的な変形後の箔のより長い熱的な後処理は、再結晶、ひいては、相ドメインの粗大化をまねき、このことは、後者は膜支持体中の (例2のように) より大きな孔径をまねく。異なる相 (Agに富む又はCuに富む) からなるAgCu28の全組成中のごく僅かな変化によっても、相の大きさ、ひいてはその後の孔径に影響を及ぼす。しかし、これらの方法は、本明細書中の対象ではない。

【0046】上記の例において、共融合金AgCu28からなる膜支持体のみが使用されているけれども、本発明による膜の製造は、そのような膜支持体のみに制限されるものではない。既に上記で述べたように、金属膜の施与前に助剤物質で封孔されており、金属膜の施与後にはじめて助剤物質が細孔から溶出されて開放される多孔性膜支持体を使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】膜支持体の細孔からの助剤物質の除去前の本発明による支持された金属膜の理想化された断面図。

【図2】膜支持体の細孔からの助剤物質の除去後の本発明による支持された金属膜の理想化された断面図。

【図3】金属膜と膜支持体の間に拡散バリア層を有する本発明による支持された金属膜の理想化された断面図。

【図4】金属膜と膜支持体の間に拡散バリア層を有し、かつ膜支持体の金属膜から離れた面に触媒作用の被覆を

有する本発明による支持された金属膜の理想化された断面図。

【図5】AgCuからなる膜支持体上の本発明による支持されたPdAg膜の断面図。

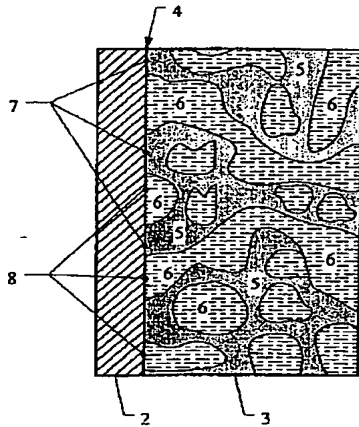
【図6】銅に富む相の溶出後の共融AgCu合金からなる膜支持体の多孔性構造を示す図。

* 【符号の説明】

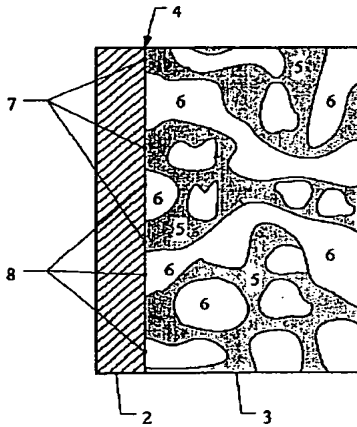
1 複合材料、 2 金属膜、 3 膜支持体、 4 支持体表面、 5 膜支持体材料、 6 細孔、 7 部分、 8 部分、 9 拡散を抑制する層、 10 官能性層

*

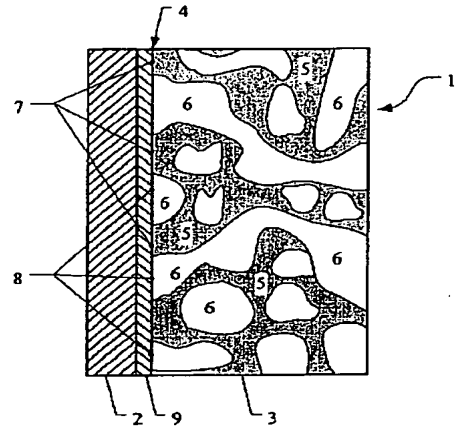
【図1】



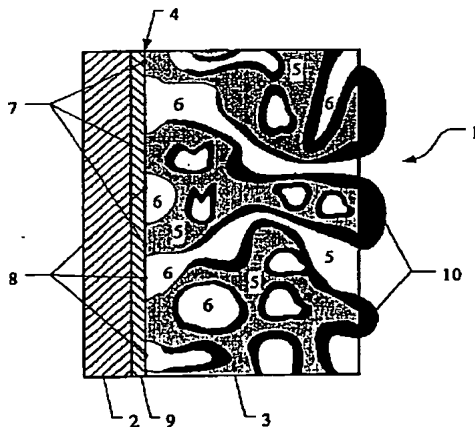
【図2】



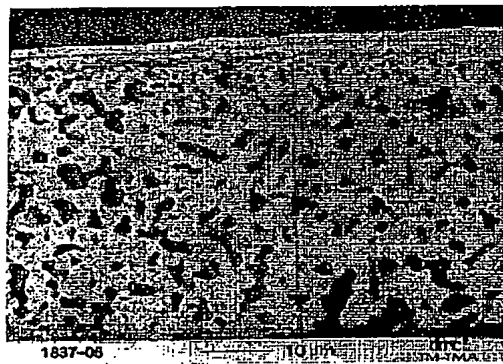
【図3】



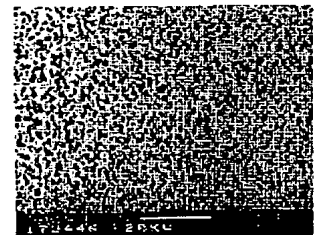
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 2 3 C 14/34
16/06

識別記号

F I

C 2 3 C 14/34
16/06

テマコード' (参考)

N

(72) 発明者 エルンスト ドロースト
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ランネ
ンベルクリング 11

(72) 発明者 ヴェルナー クーン
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ イン
デア ガルテル 35

(72) 発明者 マイケ ロース
ドイツ連邦共和国 ビーバーグミュント
ジュートリング 3

(72) 発明者 シュテファン ヴィーラント
ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ シ
ュタルケンブルクリング 27

(72)発明者 ベルント ケンプフ
ドイツ連邦共和国 クラインヴァルシュタ
ット リーメンシュナイダーシュトラッセ
38

F ターム(参考) 4D006 GA41 MA02 MA03 MA04 MA09
MA31 MC02X MC03 NA31
NA49 NA63 PA03 PB18 PB66
PC80
4K029 AA02 AA04 AA09 AA29 BA01
BA22 BD00 CA05 DC04 EA01
4K030 BA01 CA02 CA05 CA06 CA11
LA11
5H027 AA02 BA16